

Fujio TANAKA et al.

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC997 U.S. PTO
09/855152
05/14/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-371997

出 願 人

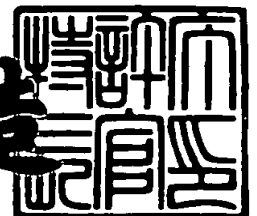
Applicant(s):

三徳化学工業株式会社

2001年 2月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3003868

【書類名】 特許願

【整理番号】 QS-658P530

【提出日】 平成12年12月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 田 中 富士夫

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 安 達 孝

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 鈴 木 俊 美

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 野 口 睦 郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 小 林 知 章

【特許出願人】

【識別番号】 300046821

【氏名又は名称】 三徳化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-186901

【出願日】 平成12年 6月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0008742

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 精製過酸化水素水の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不純物を含む原料過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填された精製塔を使用して精製する方法において、

精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量を感知する流量センサに基づいて、原料過酸化水素水の供給ポンプの出力をコントロールすることにより、原料過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、原料過酸化水素水とイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製する

ことを特徴とする精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 2】

原料過酸化水素水の供給ポンプの出力コントロールをインバータ制御によって行うことを特徴とする請求項 1 に記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 3】

原料過酸化水素水の流量が、 $5 \sim 40 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 4】

原料過酸化水素水の流量の変動範囲が、 $\pm 2.5\%$ 以内に制御されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 5】

過酸化水素水との接液部はフッ素樹脂から構成されることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 6】

不純物を含む原料過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填された精製塔を使用して、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製する精製過酸化水素水の製造装置であって、

前記精製塔に原料過酸化水素水を供給する供給ポンプと、

前記供給ポンプを介して、精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量を感知する流量センサと、

前記流量センサの検知結果に基づいて、原料過酸化水素水の供給ポンプの出力を、精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量を一定に保つように制御するように構成された流量制御装置とを備えることを特徴とする精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 7】

前記流量制御装置が、原料過酸化水素水の供給ポンプの出力コントロールをインバータ制御によって行うインバータ制御装置であることを特徴とする請求項 6 に記載の精製過酸化水素水の製造装置

【請求項 8】

前記流量制御装置が、精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量が、 $5 \sim 40 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であるように制御されるように構成されていることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 9】

前記流量制御装置が、精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量の変動範囲が、 $\pm 2.5\%$ 以内に制御されるように構成されていることを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 10】

過酸化水素水との接液部が、フッ素樹脂から構成されることを特徴とする請求項 6 から 9 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 11】

前記精製塔内の水位を検知する水位センサと、
前記水位センサの検知結果に基づいて、精製塔内の水位を一定に保持する水位制御装置とを備えることを特徴とする請求項 6 から 10 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 12】

前記精製塔内の圧力を検知する圧力センサと、
前記圧力センサの検知結果に基づいて、精製塔内の圧力を一定に保持する圧力制

御装置とを備えることを特徴とする請求項 6 から 1 1 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 1 3】

前記圧力制御装置が、前記圧力センサの検知結果に基づいて、前記供給ポンプを停止するとともに、精製塔内に冷却水を供給するように制御されるように構成されていることを特徴とする請求項 1 2 に記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 1 4】

前記精製塔内の温度を検知する温度センサと、
前記温度センサの検知結果に基づいて、精製塔内の温度を一定に保持する温度制御装置とを備えることを特徴とする請求項 6 から 1 3 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 1 5】

前記温度制御装置が、前記温度センサの検知結果に基づいて、前記供給ポンプを停止するとともに、精製塔内に冷却水を供給するように制御されるように構成されていることを特徴とする請求項 1 4 に記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 1 6】

前記精製塔の下部には、フィルターと、フィルターの下方に配置されたフランジ部材とを備えたストレーナーが設けられており、
前記フランジ部材には、フランジの中心に形成された液抜き口と連通するように、略同心円状に配設された開口溝部を備えることを特徴とする請求項 6 から 1 5 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 1 7】

前記精製塔が、複数個直列に接続配置されていることを特徴とする請求項 6 から 1 6 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【請求項 1 8】

前記複数個直列に配置した精製塔のうち、最初の精製塔への供給路に、前記流量センサと流量制御装置とが配置されていることを特徴とする請求項 6 から 1 7 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の技術分野】

本発明は精製過酸化水素水の製造方法、特に、過酸化水素水中に含まれる不純物を、再現性よく除去することが可能な高純度過酸化水素水の製造方法、ならびにそのための精製過酸化水素水の製造装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【発明の技術的背景】

過酸化水素水は、紙、パルプの漂白、化学研磨液等の多くの分野で広く利用されているが、近年、シリコンウエハの洗浄剤や半導体工程の洗浄剤などの電子工業分野における利用が増大し、これにともない、過酸化水素水中の種々の不純物を極力低減した高純度な品質が要求されている。

【 0 0 0 3 】

ところで一般に、過酸化水素は、現在では、主にアントラキノン法により製造されている。その製造方法は、まず、2-アルキルアントラキノンなどのアントラキノン誘導体を、水不溶性の溶媒中で水素化触媒の存在下で水素化してアントラヒドロキノンとし、触媒を除去した後、空気により酸化することによって2-アルキルアントラキノンと再生するとともに、このとき生成する過酸化水素を水で抽出することによって過酸化水素含有水溶液を得る方法である。この方法をアントラキノン自動酸化法という。このアントラキノン自動酸化法によって製造された過酸化水素水中には、装置材質などに起因するAl、Fe、Cr、Na、Siなどの無機イオン・化合物不純物が含まれている。このため、過酸化水素水は、使用される品質要求に応じて、これらの不純物を除去して、より高純度に精製する操作が行われている。

【 0 0 0 4 】

特に、前記した電子工業分野では、過酸化水素水も極めて高純度のものが要求され、過酸化水素水中の有機不純物を10ppm以下、金属イオン不純物を1ppb以下とすることが要求されている。通常、過酸化水素水溶液中の不純物の除去方法としては、一般的にイオン交換樹脂、キレート樹脂、吸着樹脂等による処理が知られており、これらの樹脂等を用いて不純物の除去処理を工業的に実施す

る場合には、操作性に優れた除去効率の高い連続通液法（カラム法）が一般的に使用されている。

【 0 0 0 5 】

過酸化水素水をカラム法で精製する場合には、過酸化水素の特有の性質として自己分解により泡が発生し、この泡が樹脂の周りに付着するため精製効率、すなわち不純物の除去効率が低下してしまうという問題点があった。

このような問題を解決すべく、たとえば特開平9-77504号公報には、イオン交換樹脂塔の上部に圧力を加えることによって、過酸化水素の分解によって生じる泡の溶解度を上げて、精製塔から泡を排除することが開示されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、この特開平9-77504号公報に記載された方法では、精製された過酸化水素中の金属イオン不純物レベルが1 ppbと必ずしも充分ではなく、また品質の再現性が悪いという問題があった。また運転時間が長時間になるとイオン交換樹脂塔内に気泡がたまり、その結果、イオン交換樹脂と過酸化水素水との接触面積が小さくなったり、イオン交換樹脂の完全吸着バンド（不純物イオン吸着が終了した部分）や交換バンド（イオン交換が行われている部分）が乱れたり、充分な不純物除去ができないことがあり、さらには過酸化水素水が通りにくくなって、イオン交換樹脂塔内の圧力が上昇したり、温度が上昇するなどの問題を引き起こすことがあった。

【 0 0 0 7 】

このような状況のもと、本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意検討したところ、精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量を感知する流量センサに基づいて、原料過酸化水素水の供給ポンプの出力をコントロールすることにより、原料過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、原料過酸化水素水とイオン交換樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製すれば、過酸化水素水中の不純物をpptオーダー（ 10^{12} 分の1）まで除去することが可能であり、しかも、この精製方法は、不純物除去レベルの再現性が非常に高く、しかも精製時に圧力および温度が上昇することがなく、安全に過酸化水素水を精製できることを見出して、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

本発明のように精製塔に流入させる過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、過酸化水素水とイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂とを接触させて過酸化水素水を精製すると、精製塔内のイオン交換樹脂などに気泡が付着し難く、気泡が滞留することなく、また完全吸着バンドやイオン交換バンドが乱れにくく、しかも過酸化水素水が精製塔を通りやすく、過酸化水素水の精製効率も優れている。

【 0 0 0 9 】

【発明の目的】

本発明は、精製時にイオン交換バンドが乱れることなく、また気泡が精製塔内に滞留することがなく、また圧力や温度が上昇することなく、安全かつ効率よく過酸化水素水とイオン交換樹脂などとの接触を行うことが可能な精製過酸化水素水の製造方法、ならびにそのための精製過酸化水素水の製造装置を提供することを目的としている。

【 0 0 1 0 】

【発明の概要】

本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法は、不純物を含む過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填された精製塔を使用して精製する方法において、インバータ制御により、精製塔に流入する過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、過酸化水素水とイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製することを特徴としている。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の精製過酸化水素水の製造装置は、不純物を含む原料過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填された精製塔を使用して、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製する精製過酸化水素水の製造装置であって、

前記精製塔に原料過酸化水素水を供給する供給ポンプと、

前記供給ポンプを介して、精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量を感知する流量センサと、

前記流量センサの検知結果に基づいて、原料過酸化水素水の供給ポンプの出力を、精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量を一定に保つように制御するように構成された流量制御装置とを備えることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

このように、過酸化水素水の流量を一定に保つようにコントロールすると、イオン交換樹脂が充填された精製塔内にガスが滞留することがなく、イオン交換バンドの乱れもなく、不純物イオン吸着層（イオン交換バンド）は流速に垂直かつシャープに形成され、処理効率が低下することがない。

精製塔に流入させる過酸化水素水の流量は、 $5 \sim 40 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることが好ましい。また、過酸化水素水の流量の変動範囲は、 $\pm 2.5\%$ 以内に制御されていることが望ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る精製過酸化水素水の精製方法では、過酸化水素水との接液部はフッ素樹脂から構成されることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る精製過酸化水素水の精製方法について具体的に説明する。なお、本明細書中において、%、ppm、ppbおよびpptは、いずれも重量%、重量ppm、重量ppbおよび重量pptを示す。

本発明では、不純物を含む過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填された精製塔を使用して精製するに際して、インバータ制御により、精製塔に流入する過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、過酸化水素水を精製する。

【 0 0 1 5 】

このような本発明を、図1のフロー図を用いて詳述する。図1は、本発明に係る精製過酸化水素水の一実施例を示すフロー図であり、図1中、符号11および13はライン、12は精製塔、14は送液ポンプ、15はインバータ、16は流量センサ、17は圧力センサ、18は温度センサ、19は水位センサを示す。

過酸化水素水溶液は、送液ポンプ14により、ライン11を通して精製塔12

に入る。精製塔12によりイオン交換樹脂と接触された過酸化水素水は、ライン13より抜き出されたのち、過酸化水素水はさらに他の精製塔に導入されて、イオン交換樹脂と接触され、タンクに採取され、濃度調整、製品検査ののち、貯蔵され、充填、出荷される。

【0016】

本発明で使用される過酸化水素水としては、アントラキノン自動酸化法、水素と酸素を直接反応させる直接合成法など、公知の製造法によって製造されたものが使用される。

この過酸化水素水中には、通常、金属イオン不純物が、数ppbから数十ppmのオーダーで含まれている。不純物としては、Ag、Al、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、Ga、Ge、In、K、Li、Mg、Mo、Na、Nb、Ni、Pb、Pd、Pt、Sb、Sr、Ta、Ti、Tl、V、Zn、Zrなどの金属イオン不純物、酸化ケイ素系不純物、有機不純物が挙げられる。この不純物は、たとえばアントラキノン法により過酸化水素水を製造する際に使用される触媒などの残渣、アントラキノン分解物、過酸化水素水製造に使用される溶媒、製造時（抽出、蒸留、希釈）に使用される水、空気中に浮遊している成分、製造設備の材質に由来する。

【0017】

本発明では、このような過酸化水素水がライン11を通して精製塔12に導入されるが、ライン11には流量センサ16が設けられており、流量センサによる信号をインバータ15によって感知し、送液ポンプの出力を制御するよって過酸化水素水の流量が一定となるように制御される。

流量センサ16としては、渦式、パドル式、電磁式、超音波式などから適宜選択される。これらの流量センサは、いずれも流速、流量を測定し、信号をインバータにフィードバックして、送液ポンプの出力を制御するようになっている。これらのうち、流量センサとして、渦式、パドル式のものが望ましい。

【0018】

本発明では、精製塔に流入させる過酸化水素水の流量を一定となるように制御しているので、発生した気泡がイオン交換樹脂などに付着して、塔内に滞留する

こともなくなり、その結果、長時間にわたり過酸化水素水とイオン交換樹脂などの接触面積が減少することもなく、完全吸着バンドや交換バンドが乱れることもなく、その結果、不純物除去効率を良好に長時間維持することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明では過酸化水素水が精製塔 1 2 を通液する空間速度 (S V) が、 $5 \sim 40 \text{ Hr}^{-1}$ 好ましくは $10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ の範囲にあることが望ましい。また、過酸化水素水の流量の変動範囲が、 $\pm 2.5\%$ 以内に制御されていることが好ましい。このような流量に制御することによって、より一層、気泡が精製塔内に滞留することなく押出され、除去される。

【 0 0 2 0 】

精製塔 1 2 に導入される過酸化水素水は、精製塔内部のセンターノズル (図示せず) から、下方に均等に流される。精製塔内のイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂は、精製塔内容積の $40 \sim 80\%$ 、好ましくは $45 \sim 75\%$ の体積で充填されていることが望ましい。

このような精製塔には、図 1 に示したように、上下に一定間隔離間して、通常水位センサ 1 9 が設けられており、イオン交換樹脂などが乾燥しないよう水位が保たれている。水位センサには光電方式、静電容量方式のものがあり、このうち静電容量方式のものが望ましい。この水位センサ 1 9 では、液の存在の有無を信号として感知する。そして、水位センサの下限以下に液が下がった時、すなわち、下方に配置された水位センサ 1 9 によって液面が検知された場合には、精製塔 1 9 内部の圧力が上昇しすぎているので、別途図示しない水位制御装置によって制御されて、精製塔上部のエア抜きバルブ 2 0 が開き、かつ精製塔下部のバルブが閉まり、精製塔内部の圧力をエア抜きバルブ 2 0 を介して逃がすことによって、液面を復帰させる。逆に、水位センサの上限で液面を感知したときには、すなわち、上方に配置された水位センサ 1 9 によって液面が検知された場合には、精製塔 1 9 内部の圧力が下降しすぎているので、別途図示しない水位制御装置によって制御されて、精製塔上部エア抜きバルブ 2 0 が閉まり、かつ精製塔下部のバルブが開き、通常状態に戻る。

【 0 0 2 1 】

本発明では、送液用の配管および精製塔内壁がフッ素樹脂から構成されることが好ましい。すなわち過酸化水素水との接液部がフッ素樹脂で構成されることが好ましい。接液部が、フッ素樹脂で構成されていると、これらの構成部材からの不純物の混入を抑制することができる。なお、従来このような装置の材質としては、硬質ガラス、石英、塩化ビニール樹脂、アクリル樹脂、FRP、ウレタンライニングなどを施した鋼が使用されていたが、これらの材質から、過酸化水素水中に不純物が混入してしまうことがあった。

【 0 0 2 2 】

接液部をフッ素樹脂で構成する具体的な方法は、たとえば、部材そのものをフッ素樹脂からなるものにしたり、ステンレスなどにフッ素樹脂をライニングまたはコーティングする方法が挙げられる。

フッ素樹脂としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（PTFE）と四フッ化エチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂（PFA）が金属の溶出がなく、過酸化水素に対し安定で劣化することもないので好適である。また、近年の加工技術の進歩によりこれらのフッ素樹脂は、ステンレスを母材としたライニングまたはコーティングが可能となり、大型ライニング（コーティング）容器、大型ライニング（コーティング）塔、機器、配管等が製作されており、加圧または減圧下の条件でも問題なく使用されている。また、これ以外のフッ素樹脂としては、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）、ポリトリフルオロクロロエチレン樹脂（PCTFE）、テトラフルオロエチレン－エチレン共重合体（ETFE）なども使用することができる。

【 0 0 2 3 】

特に、精製塔 1 2 内壁がフッ素樹脂で製作されていると、内壁面近傍の過酸化水素水がフッ素樹脂の撥水性の性質により中心方向にはじかれ、内壁面での短絡（すなわち、内壁面に沿っての短絡）が生じにくく、すなわちイオン交換樹脂などと接触していない過酸化水素水が通過することなく、不純物除去を効率よく行うことができる。

【 0 0 2 4 】

このような精製塔 1 2 には、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂の

種類に応じて前段に冷却用の熱交換器を有していてもよく、熱交換器もフッ素樹脂より構成されたものが望ましい。

またこのような精製塔 12 は、 0.3 MPa/cm^2 程度の耐圧性を有するものが望ましい。精製塔 12 には圧力センサ 17 が設けられ、必要に応じてガス抜きなど操作が行われる。

【0025】

圧力センサとしてはダイヤフラム式のものが使用され、圧力の変化をダイヤフラムが受圧部に伝えて信号化する。具体的には、圧力が上昇すると、たとえばアニオン樹脂精製塔で 0.2 MPa を越えた場合は、過酸化水素の分解が起きている可能性が高く、この圧力上昇を圧力センサ 17 が感知し、別途図示しない圧力制御装置によって制御されて、ポンプ 14 を停止し、かつ精製塔上部のエア抜きバルブ 20 が開き、冷却超純水が精製塔へ供給されて精製過酸化水素水の製造を停止するようになっている。

【0026】

また精製塔 12 には、温度センサ 18 が設けられており、過酸化水素水の処理に伴う発熱を感知し、冷却するようになっている。このような温度センサには熱伝対方式、測温抵抗体方式のものがあり、温度によって起電力や抵抗値が変化し、これを信号化する。たとえば精製塔内の温度が所定の温度を越えると、過酸化水素水が分解し始めているので、このような塔内温度の上昇を温度センサ 18 が感知し、別途図示しない温度制御装置によって制御されて、ポンプ 14 を停止し、かつ精製塔上部エア抜きバルブ 20 が開き、冷却超純水が精製塔へ供給されて精製過酸化水素水の製造を停止するようになっている。

【0027】

精製塔 12 の下部には、ストレーナー（図示せず）が設けられている。このストレーナーは、図示しないフィルターと、このフィルターの下面に配置された図 2 に示されるようなフランジ 30 とから構成されている。

このフランジ 30 には、その中心部分に上下に貫通した液抜き口 32 をそなえており、この液抜き口 32 から、一定間隔離間して同心円上に形成された複数の略円環状の開口溝 34 が形成されている。これらの開口溝 34 は、半径方向に

一定角度離間して、中心の液抜き口 32 と連通する連通開口溝 36 が形成されている。

【0028】

これによって、フィルターを通過した過酸化水素水は、これらの開口溝 34、連通開口溝 36 を介して、略層状流で、液抜き口 32 を介して外部に排出されることになる。

なお、この場合、上記、開口溝 34、36 の溝の間隙、離間角度、溝深さなどは適宜変更可能であり、特に限定されるものではない。

【0029】

このフィルターとフランジの開口部の総空孔率は 50～70%、好ましくは 55～65% のものが望ましい。このような総空孔率を有していると過酸化水素水を層流で、精製塔内を通液させることできるので、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂と過酸化水素水とを均一に接触させることができる。このストレーナーによって、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂と精製された過酸化水素水とが分離される。

【0030】

本発明において精製塔内には、目的に応じて、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂などのイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填される。また、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混床も使用することができる。イオン交換樹脂を充填する場合、単床で使用する事が望ましい。

本発明で使用されるカチオン交換樹脂としては、強酸性カチオン交換樹脂として公知の H^+ 型カチオン交換樹脂が使用される。強酸性カチオン交換樹脂の種類としては、一般にはスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体にスルホン酸基を導入した網目状分子構造からなる強酸性カチオン交換樹脂が好ましい。このような H^+ 型強酸性カチオン交換樹脂としては、たとえば PK216、SK1B、IR-120B などが使用される。

【0031】

H^+ 型カチオン交換樹脂は、上記カチオン交換樹脂を下降流の無機酸水溶液（再生剤）で処理したのち、上昇流の超純水で洗浄する操作を一工程とし、その工

程を2回以上繰り返すことによって再生されたものが好ましい。本発明では、再生剤水溶液の下降流通液と、超純水の上昇流通液を2回以上、好ましくは2～12回繰り返すことによって再生されたものが好ましい。

【0032】

通常、カチオン交換樹脂と再生剤水溶液との接触は、再生剤水溶液を通液したのち、押出し、超純水で水洗することによって行われるが、本発明では、特に2回以上、再生剤通液・超純水水洗のサイクルを繰り返すことが望ましい。このように無機酸水溶液-超純水通液を繰り返すことで、効率よく均一に再生でき、さらにカチオン交換樹脂が収縮・膨潤するため、交換樹脂の内部まで洗浄できる。

【0033】

無機酸としては、硫酸、塩酸などの公知の無機酸が使用される。再生剤水溶液中の無機酸濃度としては、5～15重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤の使用量は、処理するカチオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～12倍の範囲にあることが好ましい。

再生剤水溶液中の無機酸濃度としては、5～15重量%好ましくは5～12重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤の使用量は、処理するカチオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～12倍の範囲にあることが望ましい。

【0034】

このような再生剤の通液は、通常 SV （空間速度） $= 1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ 、 BV （Bed Volume イオン交換樹脂の体積の何倍量を処理したかを表す。単位は $L/L-R$ ） $= 0.5 \sim 1 L/L-R$ の下降流で行い、次いで $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.1 \sim 0.5 L/L-R$ の超純水上昇流を通液して洗浄する。

また、再生剤および超純水通液後、さらに超純水の下降流および超純水の上昇流の通液を一工程とする超純水洗浄を、4回～9回繰り返し行い、再生後のイオン交換樹脂をさらに洗浄する。超純水の上昇流通液は、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 L/L-R$ で行い、下降流通液は、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 L/L-R$ で行うことが望ましい。また、樹脂量に対し、30～60倍の体積の超純水で洗浄することが望ましい。

【0035】

本発明で使用されるアニオン交換樹脂としては、炭酸イオン型または炭酸水素イオン型、水酸化物イオン型、フッ化物イオン型等を用いることも可能であり、これら以外のイオン型のものを使用してもよい。

このようなアニオン交換樹脂は、一般にはスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体をクロロメチル化後、アミノ化をトリメチルアミン、ジメチルエタノールアミンで行い4級化して得られる強塩基性樹脂、スチレンージビニルベンゼン架橋共重合体で第1ないし第3級アミンを交換基とする弱塩基性樹脂、アクリル酸系架橋重合体で第3級アミンを交換基とする樹脂、ピリジル基または置換ピリジル基を有するポリマーからなるピリジン系アニオン交換樹脂などが使用される。このうち、第4級アンモニウム基を有する強塩基性アニオン交換樹脂が好ましく使用される。このような第4級アンモニウム基のアニオン交換樹脂としては、多くの種類のものが市販されている。たとえばダイヤイオンのPAシリーズ（たとえばPA316、PA416）、SAシリーズ（たとえばSA10A、SA20A）、アンバーライトのIRAシリーズ（たとえばIRA-400、IRA-410、IRA-900、IRA-904）が代表例として挙げられる。これらの樹脂は一般に塩化物イオン型で上市されている。

【0036】

アニオン交換樹脂の再生剤は、目的とするイオン型により適宜選択されるが、炭酸イオンおよび炭酸水素イオン型のアニオン交換樹脂の場合、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムなどの公知の炭酸イオンまたは炭酸水素塩が再生剤として使用される。また水酸化物イオン型のアニオン交換樹脂の場合、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリが再生剤として使用される。フッ化物イオン型のアニオン交換樹脂の場合、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムが再生剤として使用される。

【0037】

アニオン交換樹脂は、上記アニオン交換樹脂を下降流の再生剤で処理したのち、上昇流の超純水で洗浄する操作を一工程とし、その工程を2回以上繰り返すことによって再生されたものが好ましい。本発明では、再生剤水溶液の下降流通液

と、超純水の上昇通液を2回以上、好ましくは2回～12回繰り返すことによって再生されたものが好ましい。通常、アニオン交換樹脂と再生剤水溶液との接触は、再生剤水溶液を通液したのち、押出し、超純水で水洗することによって行われるが、本発明では、特に2回以上、再生剤通液・超純水水洗のサイクルを繰り返すことが望ましい。このように再生剤水溶液-超純水通液を繰り返すことで、効率よく均一に再生でき、さらにアニオン交換樹脂が収縮・膨潤するため、交換樹脂の内部まで洗浄できる。

【0038】

再生剤水溶液中の塩濃度としては、水酸化物イオン型では2～10重量%好ましくは2～8重量%、炭酸イオン型または炭酸水素イオン型では5～15重量%好ましくは5～12重量%、フッ化物イオン型では1～4重量%好ましくは2～4重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤水溶液の使用量は、処理するアニオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～12倍の範囲にあることが好ましい。

【0039】

このような再生剤の通液は、通常 SV （空間速度） $= 1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0$ 、 $5 \sim 1 \text{ L/L-R}$ の下降流で行い、次いで $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0$ 、 $1 \sim 0.5 \text{ L/L-R}$ の超純水上昇流を通液して洗浄する。

また、再生剤および超純水通液後、さらに超純水の下降流および超純水の上昇流の通液を一工程とする超純水洗浄を4回～9回繰り返し行い、再生後のアニオン交換樹脂をさらに洗浄する。超純水の上昇流通液は、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 \text{ L/L-R}$ で行い、下降流通液は、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 \text{ L/L-R}$ で行うことが望ましい。また、樹脂量に対し、30～60倍の体積の超純水で洗浄することが望ましい。

【0040】

このようなアニオン交換樹脂と過酸化水素水との接触は、樹脂の酸化劣化と安全上の面から、低温で行うことが好ましい。特に、前段で、 H^+ 型カチオン交換樹脂で処理された過酸化水素水中には、過酸化水素の解離によって生じる以上の H^+ が含まれていることがあり、この H^+ とアニオン交換基の CO_3^{2-} または HC

O_3^- が中和反応して、発熱することがある。このため、アニオン交換樹脂で過酸化水素水を処理する場合には、5℃以下の低温に冷却しておくことが望ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明に係る製造方法では、原料過酸化水素水を精製する際に、このようなイオン交換樹脂を充填したイオン交換樹脂塔を複数個組み合わせて使用することが好ましい。

好ましいイオン交換樹脂塔の組み合わせとしては、

- 1) カチオン交換樹脂塔→アニオン交換樹脂塔
- 2) カチオン交換樹脂塔→アニオン交換樹脂塔→カチオン交換樹脂塔
- 3) アニオン交換樹脂塔→カチオン交換樹脂塔

などが例示される。

【 0 0 4 2 】

このうち、カチオン交換樹脂塔→アニオン交換樹脂塔→カチオン交換樹脂塔の組み合わせが好適であり、とくに、 H^+ 型カチオン交換樹脂塔→フッ化物型アニオン交換樹脂塔→炭酸または重炭酸型アニオン交換樹脂塔→カチオン交換樹脂塔の組み合わせで、原料過酸化水素処理を行うと不純物を極めて高度に除去できる。

【 0 0 4 3 】

このように複数のイオン交換塔を組み合わせる場合、送液ポンプ 1 4 は、最初の過酸化水素水が通液されるイオン交換塔の前に配置してあればよい。しかしながら、各交換塔について、上記のような流量センサ、流量制御装置を設けてもよい。

このように原料過酸化水素水とカチオン交換樹脂とを接触させたのち、アニオン交換樹脂と接触させ、さらにカチオン交換樹脂と接触させることによって、アニオン交換樹脂中に不純物として含まれる微量の Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} などが除去できるので、極めて高レベル（pptないしサブpptオーダー）まで金属イオン不純物を除去できる。また、フッ化物型アニオン交換樹脂を使用すると、過酸化水素水中に含まれる酸化ケイ素系不純物を除去することができる。なお、アニオン交換樹脂として炭酸イオン型または炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂を使用する

と、除去されるべき Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} などのカウンターイオンは炭酸イオンまたは炭酸水素イオンであり、これらはカチオン交換後、二酸化炭素となって揮散し、過酸化水素水中には残存しないため望ましい。

【0044】

また、上記イオン交換樹脂の代わりに、精製塔内にキレート樹脂、吸着樹脂を充填すれば、原料過酸化水素水中の鉄イオンや Al イオン、有機不純物などのイオン交換樹脂では除去効率の低い不純物を高度に除去することもできる。

キレート樹脂としては、イミノジ酢酸型、ポリアミン型、ホスホン酸型など、金属イオンに対してキレート力をもつ樹脂であればいずれも使用できるが、特に好ましいのはホスホン酸型キレート樹脂である。ホスホン酸型のキレート樹脂はホスホン酸基を有する官能基を導入したキレート樹脂であり、窒素原子にメチレン基を介してホスホン酸基の結合した基 $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_n]$ (n は 1 または 2 を表す。) を有するイミノメチレンホスホン酸型キレート樹脂またはイミノジ(メチレンホスホン酸)型キレート樹脂が特に好ましい。ホスホン酸型のキレート樹脂は、通常、ホスホン酸基が遊離酸の形で用いられるが、アンモニウム塩等の塩の形で使用することもできる。ホスホン酸型のキレート樹脂は長時間、過酸化水素水溶液の精製に使用しても劣化が少ないので、実用上特に好ましい。

【0045】

吸着樹脂としてはイオン交換能を有していない多孔質樹脂が使用される。このような多孔質樹脂としては、スチレンージビニルベンゼン共重合体からなり交換基を有していないものが使用される。多孔質樹脂は、約 $200 \sim 900 \text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $400 \sim 900 \text{m}^2/\text{g}$ (乾燥樹脂基準) の比表面積 (BET法 (N_2)) を有するものが望ましく、また連続した多孔として、水銀圧入法による測定評価で、約 $0.6 \sim 1.2 \text{ml/g}$ 、好ましくは $0.7 \sim 1.1 \text{ml/g}$ の細孔容積 (乾燥樹脂基準) を有するものが望ましい。このような多孔質樹脂としては、スチレンを重合し、ジビニルベンゼンで架橋して網目状分子構造を持つような樹脂が使用される。このような吸着樹脂としては Rohm & Haas 社のアンバーライト XAD-2、XAD-4 など、また三菱化学社の HP10、HP20、HP21、HP30、HP40、HP50、SP800、SP900 などが挙げられる。

【0046】

また吸着樹脂としては、ハロゲンを含有する多孔性樹脂も使用することができる。ハロゲン含有多孔性樹脂としては、たとえば、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族モノビニルモノマーとジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等の芳香族ポリビニルモノマーとの架橋重合体のハロゲン化物、モノクロルスチレン、モノブロムスチレン等のハロゲン化芳香族モノビニルモノマーと芳香族ポリビニルモノマーとの架橋重合体、ハロゲン化芳香族モノビニルモノマー、芳香族モノビニルモノマーおよび芳香族ポリビニルモノマーの架橋重合体が好適に用いられる。このようなハロゲン含有多孔性樹脂としては、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のハロゲン化物が特に好適に使用され、たとえば商品名『セパビーズ SP207』（臭素化されたスチレン-ジビニルベンゼンの共重合体であり比重約1.2を示す）が挙げられる。また、吸着樹脂として、芳香族モノビニルモノマーと芳香族ポリビニルモノマーとの架橋重合体に、水酸基、クロルアルキル基あるいは水酸化アルキル基などの親水性基を導入したものも用いることができる。クロルアルキル基は $-(CH_2)_nCl$ で表され、水酸化アルキル基は、 $-(CH_2)_nOH$ で表される。直鎖が長くなると親水性が弱くなるため、実際には $n=1\sim5$ のものが好ましい。これらの樹脂は市販品として入手が可能である。たとえば商品名「ボファチット EP63」（バイエル社製）などが知られている。

【0047】

このような処理工程を行うことによって、過酸化水素水中に含まれる有機不純物などの不純物（TOC）をより高度に除去することができる。

このようなキレート樹脂、吸着樹脂による処理工程と、上記イオン交換樹脂による処理工程を組み合わせれば、原料過酸化水素水中に含まれる不純物をより高度に除去することができる。

【0048】

本発明に係る精製過酸化水素の製造方法では、上記のような精製塔を単独で使用しても、組み合わせてもよい。精製塔の組み合わせとしては、たとえば、吸着樹脂塔（吸着樹脂が充填された精製塔）で原料過酸化水素水进行处理したのち、キレート樹脂塔（キレート樹脂が充填された精製塔）で処理し、さらにイオン交換樹脂塔（イオン交換樹脂が充填された精製塔）で処理したり、イオン交換樹脂塔

で処理したものを、吸着樹脂塔で処理したのち、キレート樹脂塔で処理してもよい。とくに、吸着樹脂塔（吸着樹脂が充填された精製塔）で原料過酸化水素水を処理したのち、キレート樹脂塔（キレート樹脂が充填された精製塔）で処理し、さらにイオン交換樹脂塔（イオン交換樹脂が充填された精製塔）で処理したり、イオン交換樹脂塔で処理したものを、吸着樹脂塔で処理したのち、キレート樹脂塔で処理してもよい。特に好ましくは、吸着樹脂塔→ H^+ 型カチオン交換樹脂塔→フッ化物型アニオン交換樹脂塔→炭酸または重炭酸型アニオン交換樹脂塔→カチオン交換樹脂塔の組み合わせで処理すれば、過酸化水素水中の不純物レベルを極めて少なくすることができる。

【 0 0 4 9 】

このようにキレート樹脂塔、吸着樹脂塔とイオン交換塔とを組み合わせる場合、送液ポンプ 1 4 は、個々の精製塔の前に設けてもよく、また最初の過酸化水素水が通液される処理交換塔の前にのみ配置してもよい。

特に好ましくは吸着樹脂塔の前およびイオン交換樹脂塔の前に配置しておくことが望ましく、具体的に吸着樹脂塔→ H^+ 型カチオン交換樹脂塔→フッ化物型アニオン交換樹脂塔→炭酸または重炭酸型アニオン交換樹脂塔→カチオン交換樹脂塔の組み合わせで処理する場合、送液ポンプは、過酸化水素水を吸着樹脂塔に導入する時、および吸着樹脂塔で処理された過酸化水素水を H^+ 型カチオン交換樹脂塔に導入する時に配置されることが望ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明では、上記した精製塔による精製操作に先立ち、原料過酸化水素水に凝集化剤を添加したのち、精密フィルターで濾過し、過酸化水素水中に含まれる不溶性金属イオン不純物を固形分不純物として除去しておくことが望ましい。このような濾過処理は、イオン交換樹脂で過酸化水素水を処理する前に行うことが望ましい。なお、吸着樹脂塔による処理が行われている場合、濾過処理は、前記吸着樹脂塔によって処理する前に行っても、吸着樹脂塔による処理後に行ってもよいが、特に好ましくは吸着樹脂塔による処理の前に、濾過処理すると、極めて効率よく不純物を除去できるので望ましい。

【 0 0 5 1 】

このような不溶性金属イオン不純物も、溶解性の金属イオン不純物と同様に製造時に使用される水、空气中に浮遊している成分、製造設備の材質に由来する。

凝集化剤は、過酸化水素中の不溶性金属イオン不純物を凝集させて濾過可能とするために添加されるものであり、通常、リン系化合物が使用される。リン系化合物としては、リン酸、ポリリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウム、アミノトリ(メチレンホスホン酸)およびその塩、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種のリン系化合物が好適に使用される。

【0052】

リン系化合物を添加したのち、通常、1日以上、好ましくは1日～5日間熟成することが望ましい。熟成は攪拌条件下であっても非攪拌条件下であってもよい。この熟成によって、金属イオン不純物が濾過可能な程度まで凝集・成長する。

濾過に使用される精密フィルターの平均孔径は0.2 μm 以下好ましくは0.1 μm 以下であることが好ましい。このような精密フィルターを構成する材質としては、過酸化水素水に溶出する成分が含まれていなければ特に制限されるものではないが、フッ素樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂などからなるものが使用される。このうち特に、フッ素樹脂からなるものが好ましい。

【0053】

こうして得られた過酸化水素水は、さらに必要に応じて、超純水を加えて過酸化水素濃度を調製してもよい。使用される超純水としては、不純物が高度に除去されたものが好適に使用される。

以上のような操作によって、不純物の濃度がpptないしサブpptオーダーまで除去された高純度精製過酸化水素水を製造することができる。

【0054】

また、本発明では、公知の方法により、予め有機不純物を高度に除去された原料過酸化水素水を用いてもよく、また本発明による製造方法によって得られた高純度過酸化水素水をさらに、公知の方法を用いて、有機不純物を除去してもよい。有機不純物を除去する公知の方法としては、蒸留したり、限外濾過膜、逆浸透

膜等を使用する方法が挙げられる。これらの方法と本発明の方法とを組み合わせることで、極めて不純物の少ない精製過酸化水素水を製造することができる。

【 0 0 5 5 】

【発明の効果】

本発明によれば、イオン交換樹脂が充填された精製塔内にガスが滞留することがなく、イオン交換バンドの乱れもなく、不純物イオン吸着層（イオン交換バンド）は流速に垂直かつシャープに形成され、原料過酸化水素水中に含まれる不純物を効果的に除去することができ、極めて高品質の精製過酸化水素水を製造することができる。また、本発明の方法は、安全であり、過酸化水素水の精製効率が高く、不純物含有量の再現性もよく安定している。

【 0 0 5 6 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものでない。

ここで、金属イオン不純物の測定はフレイムレス原子吸光法、ICP-AES法、ICP-MS法で行なった。ppm、ppbおよびpptは、重量ppm、重量ppbおよび重量pptである。

【 0 0 5 7 】

【実施例 1】

下記表 1 に示される金属イオン不純物を含有する 60.1 重量%過酸化水素水に、酸性ピロリン酸ナトリウムを、0.070 g/リットルとなるように添加したのち、3 日間放置して熟成したのち、0.1 μ m の平均孔径のフィルターにて濾過した。添加した酸性ピロリン酸ナトリウム中の P 原子と、金属イオン不純物中の金属原子 Al との比（Al/P 原子比）は、0.039 であった。

【 0 0 5 8 】

こうして濾過された過酸化水素水を、図 3 に示すように、 H^+ 型カチオン交換樹脂塔、熱交換器、炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂塔、二段目の H^+ 型カチオン交換樹脂塔に、流量センサに基づいて送液ポンプを制御し、空間速度 $SV = 1.5 \text{ Hr}^{-1}$ の一定流量となるように通液し、過酸化水素水の処理を行った。精製

塔への通液は下降流とし、各精製塔は水位コントロールをして、液面がイオン交換樹脂層より下がらないようにした。なお、炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂塔への通液は、熱交換器で -3°C に冷却しながら行った。

【0059】

また、上記イオン交換樹脂の再生は過酸化水素水精製塔とは別のイオン交換塔（再生塔）で行った。

一段目および二段目の H^{+} 型カチオン交換樹脂としては、使用済みSK1Bを再生して使用した。再生剤としては10重量%塩酸水溶液を用いた。カチオン交換樹脂の再生は、精製とは別の再生塔にカチオン交換樹脂を充填し、まず再生剤を含む水溶液を $\text{SV}=2.25\text{Hr}^{-1}$ 、 $\text{BV}=0.75\text{L/L-R}$ で下降流通液したのち、再生剤通液を止め、超純水を $\text{SV}=13.2\text{Hr}^{-1}$ 、 $\text{BV}=0.3\text{L/L-R}$ で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を10回繰り返した。次に超純水を、 $\text{SV}=13.2\text{Hr}^{-1}$ 、 $\text{BV}=3.3\text{L/L-R}$ で下降流通液したのち、同SV、BVで上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を6回繰り返し超純水水洗して H^{+} 型カチオン交換樹脂の再生を行った。

【0060】

また、炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂としては、使用済みSA20Aを再生して使用した。まず使用済みアニオン交換樹脂は、最初に水酸化ナトリウムで再生した。再生剤としては5重量%水酸化ナトリウム水溶液を用いた。アニオン交換樹脂の再生も精製とは別の再生塔にアニオン交換樹脂を充填し、再生剤を含む水溶液を $\text{SV}=2.25\text{Hr}^{-1}$ 、 $\text{BV}=0.75\text{L/L-R}$ で下降流通液したのち、再生剤通液を止め、超純水を $\text{SV}=13.2\text{Hr}^{-1}$ 、 $\text{BV}=0.3\text{L/L-R}$ で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を6回繰り返した。次に超純水を、 $\text{SV}=13.2\text{Hr}^{-1}$ 、 $\text{BV}=3.3\text{L/L-R}$ で下降流通液したのち、同SV、BVで上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を5回繰り返し超純水水洗して、まず OH^{-} 型アニオン交換樹脂を調製した。

【0061】

次に、この OH^{-} 型アニオン交換樹脂を炭酸水素ナトリウムで再生した。再生剤としては8重量%炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた。炭酸水素ナトリウムで

再生する際にも、精製とは別の再生塔にアニオン交換樹脂を充填し、再生剤を含む水溶液を $SV = 2.25 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.75 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、再生剤通液を止め、超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.3 \text{ L/L-R}$ で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を 12 回繰り返した。次に超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3.3 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、同 SV 、 BV で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を 6 回繰り返し超純水水洗して HCO_3^- 型アニオン交換樹脂を調製した。

【0062】

こうして再生された各々のイオン交換樹脂は、スラリー状で各々の精製カラムに充填して使用した。

過酸化水素水を各イオン交換樹脂カラムに通液した後、最終の H^+ カチオン交換樹脂カラムから排出された精製過酸化水素水を、不純物が高度に除去された超純水で希釈して、過酸化水素濃度を 31 重量%に調整した。

【0063】

得られた精製過酸化水素水中の金属イオン不純物濃度をフレイムレス原子吸光法、ICP-MS 法により測定した。また、原料過酸化水素水中の金属イオン不純物はフレイムレス原子吸光法、ICP-AES 法により測定した。

その結果を表 2 に示す。

この不純物除去レベルは、イオン交換樹脂のライフが終了する $BV = 500 \text{ L/L-R}$ まで連続運転しても変動することがなかった。

【0064】

【表 1】

表 1 原料過酸化水素水中の金属不純物

不純物	分析値 (ppb)
Al	770
Cu	0.2
Fe	4.5
K	132
Na	15160
Pb	2
Ca	0.6
Mg	0.6

【 0 0 6 5】

【表 2】

表 2 得られた精製過酸化水素水中の金属不純物量

	測定限界 (ppt)	測定値 (ppt)		測定限界 (ppt)	測定値 (ppt)
Ag	0.5	ND	Mg	0.2	ND
Al	0.2	0.2	Mn	0.3	ND
As	2	ND	Mo	0.3	ND
Au	0.2	ND	Na	0.5	ND
B	4	ND	Nb	0.1	ND
Ba	0.1	ND	Ni	0.7	ND
Be	5	ND	Pb	0.1	ND
Bi	0.2	ND	Pd	0.3	ND
Ca	2	ND	Pt	0.2	ND
Cd	0.3	ND	Sb	0.3	ND
Co	1	ND	Sn	0.8	ND
Cr	1	1	Sr	0.05	ND
Cu	0.5	ND	Ta	0.1	ND
Fe	0.5	0.7	Ti	2	ND
Ga	0.5	ND	Tl	0.1	ND
Ge	2	ND	V	1	ND
In	0.1	ND	Zn	2	ND
K	2	ND	Zr	0.1	0.1
Li	0.02	ND			

NDは測定限界以下であることを示す

【 0 0 6 6】

【比較例 1】

実施例 1 において、図 4 に示すように、送液ポンプの出口にバイパスを設け、バイパスのバルブで送液を調整し、初期に空間速度 $SV = 1.5 \text{ Hr}^{-1}$ を設定した

のち、流量は制御しない、かつ各精製塔の水位コントロールをしない以外は、実施例 1 と同様の方法で、過酸化水素水の処理を行った。

【 0 0 6 7 】

その結果、徐々に炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂に気泡がからみ始め、流量が低下し、また液面上昇および圧力増加が始まった。この気泡の成長によって、短絡路が発生し、イオン交換バンドが乱れ、 $BV = 75 L / L-R$ 経過後、 SV は $5 Hr^{-1}$ 以下まで低下し、さらには Al 、 Na などのリークが始まり、当該 8 時間経過後の過酸化水素水の濃度を 31 重量%に調整したときの Al 不純物は 60ppt であり、 Na 不純物は 50ppt であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法の製造フローを示す概略図である。

【図 2】 図 2 は、本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法において、精製塔で使用されるストレーナーのフランジの概略図を示す。

【図 3】 図 3 は、実施例 1 で行った精製過酸化水素水の製造方法の製造フローを示す概略図である。

【図 4】 図 4 は、比較例 1 で行った精製過酸化水素水の製造方法の製造フローを示す概略図である。

【符号の説明】

- 11、13……ライン
- 12……精製塔
- 14……送液ポンプ
- 15……インバータ
- 16……流量センサ
- 17……圧力センサ
- 18……温度センサ
- 19……水位センサ
- 20……エアー抜きバルブ
- 30……フランジ

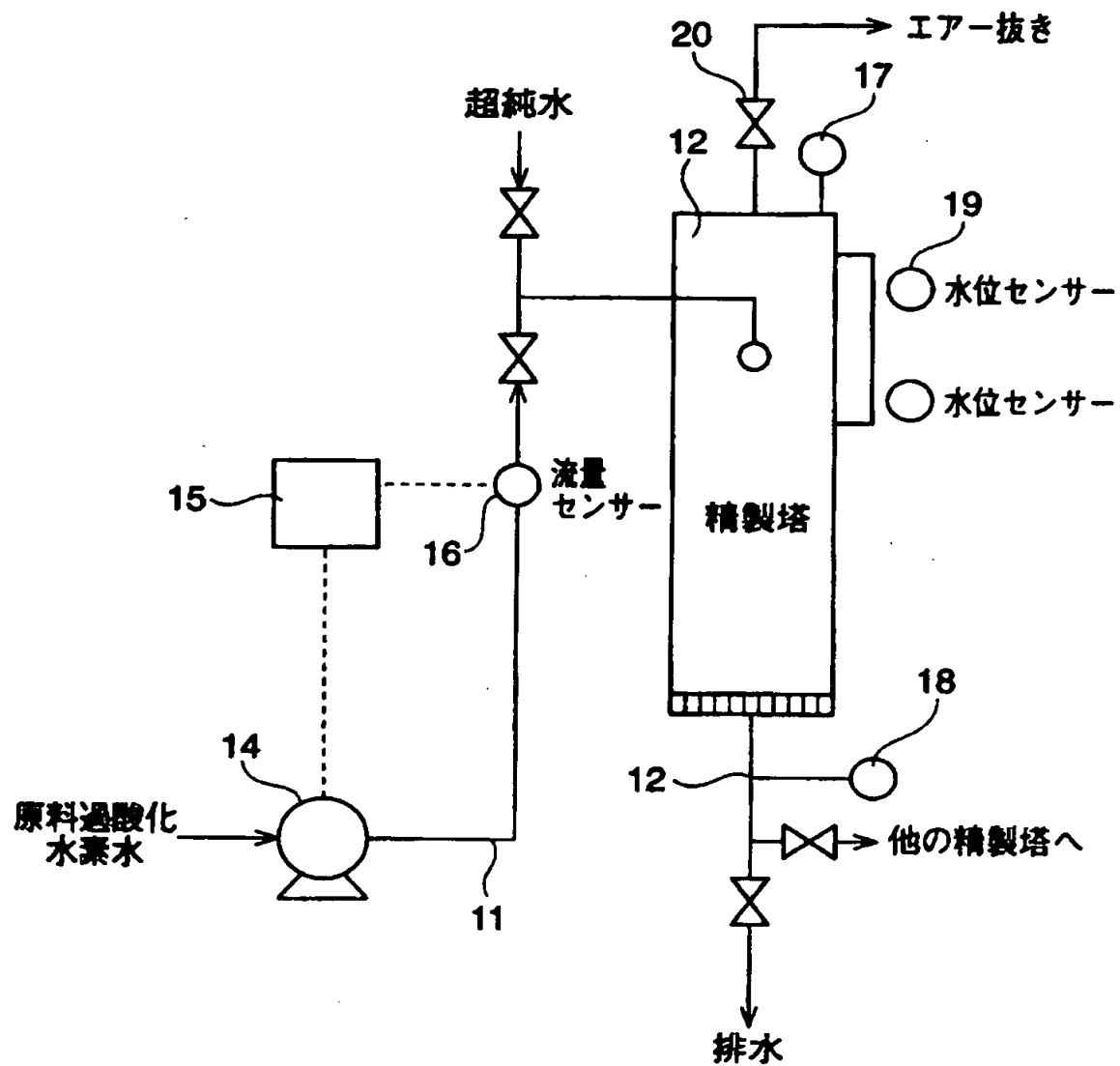
3 2 ……液抜き口

3 4 ……開口溝

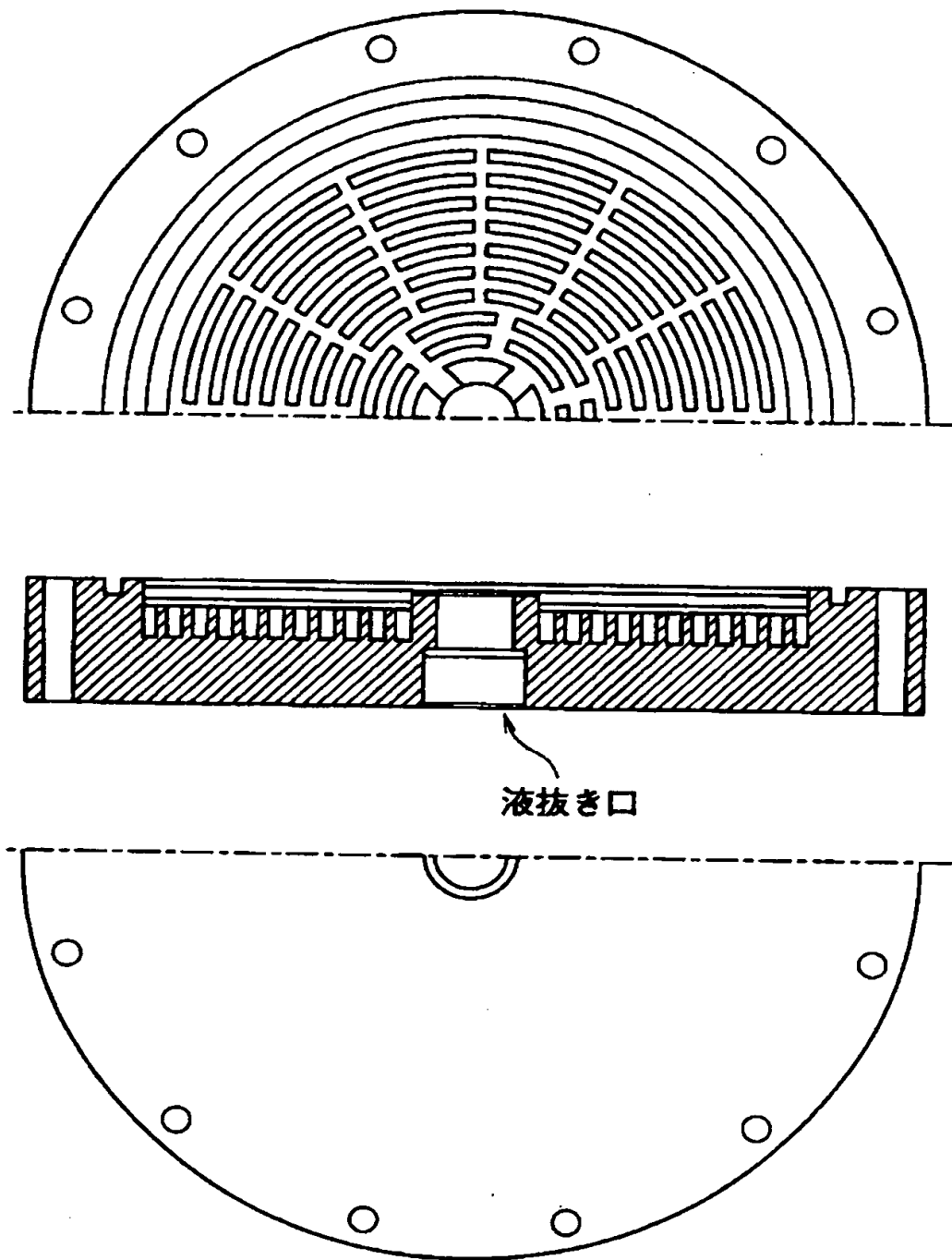
3 6 ……連通開口溝

【書類名】 図面

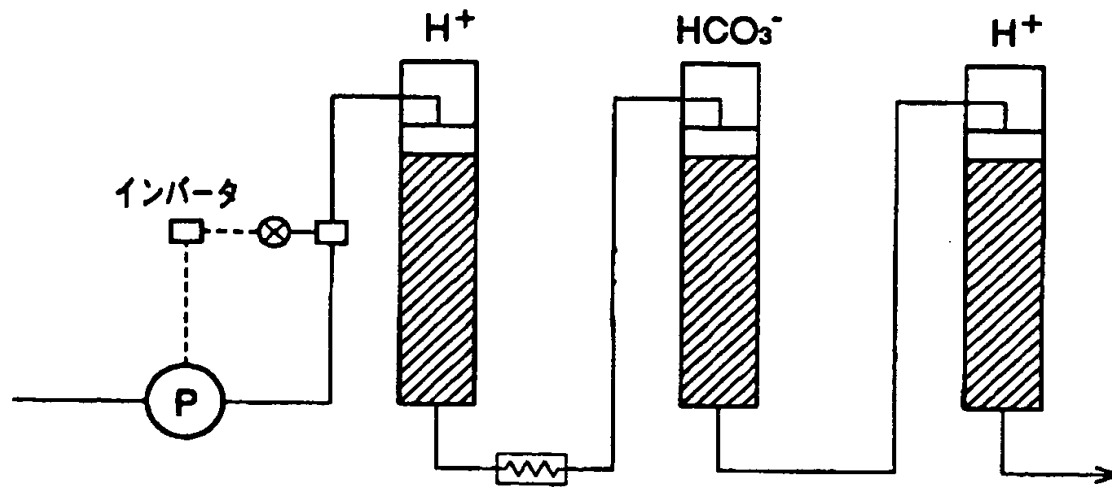
【図 1】



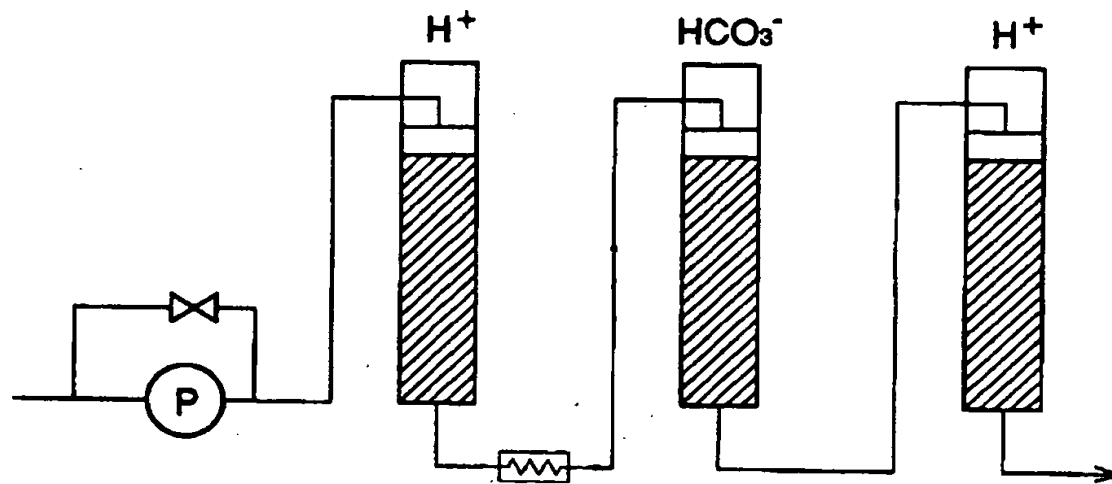
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

精製時に気泡が精製塔内に滞留することがなく、また圧力や温度が上昇することなく、安全かつ効率よく過酸化水素水とイオン交換樹脂などとの接触を行うことが可能な精製過酸化水素水の製造方法を提供する。

【解決手段】

不純物を含む原料過酸化水素水を、イオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂が充填された精製塔を使用して精製する方法において、

精製塔に供給される原料過酸化水素水の流量を感知する流量センサに基づいて、原料過酸化水素水の供給ポンプの出力をコントロールすることにより、原料過酸化水素水の流量を一定に保ちながら、原料過酸化水素水とイオン交換樹脂、キレート樹脂または吸着樹脂との接触を行い、過酸化水素水を精製する

ことを特徴とする精製過酸化水素水の製造方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [300046821]

1. 変更年月日 2000年 6月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋本町三丁目1番13号
氏 名 三徳化学工業株式会社